УДК 662.749.33

ВЫСОКОКИПЯЩИЕ КОМПОНЕНТЫ В ПОГЛОТИТЕЛЬНОМ МАСЛЕ

В.И. Лозбин, С.В. Мочальников, Г.А. Солодов, А.В. Папин, А.В. Неведров

Кузбасский государственный технический университет, г. Кемерово
E-mail: sna.httt.kuzstu@ru

Проведены исследования качества поглотительного масла и полимеров, получающихся в процессе его регенерации. Сделаны выводы об использовании полимеров в качестве сырья для целевых товарных продуктов. Предложена блок-схема технологической переработки отходов поглотительного масла.

В процессе коксования угля образуется значительное количество смолы, в составе которой содержится огромное количество органических соединений, многие из которых затруднительно получить в других технологических процессах. Такие конденсированные соединения как аценафтен, дибензофуран, флуорен и другие находятся в смоле в количестве, превышающем 1 % (на смолу). В то же время существует реальная потребность этих соединений как сырья в различных отраслях химической технологии и фармацевтической химии

Технология переработки каменноугольной смолы на отечественных предприятиях коксохимической промышленности осуществляется преимущественно на одноколонных ректификационных установках с отбором целевых фракций по высоте колонны. Поглотительная фракция отбирается обычно с 17 тарелки. В её составе присутствует более 140 индивидуальных соединений [1]. Основная масса представлена 23 компонентами ароматического ряда с температурами кипения 218...293 °C. Кроме того, во фракции имеется около 40 азотосодержащих соединений и 16 компонентов фенольного ряда. Качество поглотительного масла определяется поглотительной способностью (количество метилнафталинов), склонностью к кристаллизации при охлаждении и склонностью к полимеризации при повышенных температурах, за что ответственны высококипящие соединения: аценафтен, дифениленоксид и флуорен [2–4].

Выделение высококипящих соединений путем дополнительной ректификации поглотительного масла решает задачу как по улучшению качества поглотительного масла, так и по сырью для выделения индивидуальных высококипящих компонентов. В технологической схеме бензольного отделения современного коксохимического предприятия эту задачу решает регенератор поглотительного масла: при регенерации улучшается качество масла и удаляются полимеры, в которых концентрируется значительная часть высококипящих соединений.

Регенерация поглотительного масла осуществляется периодически по мере накопления полимеров в оборотном масле и повышения его плотности.

Ниже представлены результаты исследования качества поглотительного масла.

Приведены также характеристики полимеров в начале и конце цикла регенерации. Основные показатели качества масла – плотность и фракционный состав. Плотность – наиболее простая и оперативная характеристика, позволяющая вести контроль за состоянием поглотительного масла. Температурные пределы фракционного состава характеризуют до 230 °C содержание остатков нафталиновой фракции; 230...270 °C – содержание компонентов, ответственных за поглотительную способность масла; 270...300 °C – содержание высококипящих компонентов – аценафтена, дифениленоксида и флуорена.

Таблица 1. Качество поглотительного масла и полимеров

№№ п/п	Плотность, кг/м³	Вода, %	Фракционный состав, %			270...300 °С
			230 °С	270 °С	300 °С	
Свежее поглотительное масло						
1	1059	0,4	1,6	79,0	85,0	6,0
2	1059	0,3	2,4	88,0	92,0	4,0
3	1056	0,3	1,4	84,0	88,0	4,0
4	1059	0,8	0,9	87,0	93,0	6,0
Оборотное масло						
5	1066	0,1	0	76,0	92,0	16,0
6	1064	0,1	1,0	82,0	93,0	11,0
7	1076	0,1	0,4	79,0	91,0	12,0
8	1063	0,2	2,5	81,0	89,0	8,0
9	1059	0,2	1,7	82,0	90,0	8,0
Регенерированное масло						
10	1055	0,1	0,8	80,0	93,0	13,0
11	1053	10,4	1,8	80,0	90,0	10,0
12	1056	2,0	0,6	86,0	95,0	9,0
13	1049	1,6	7,9	85,0	91,0	6,0
Полимеры						
14	1138	–	0,5	21,0	75,0	54,0
15	1144	–	1,0	21,0	72,0	51,0
16	1105	–	1,2	52,0	82,0	30,0
17	1105	1,2	1,4	45,0	74,0	29,0
18	1100	0,1	0,2	56,0	78,0	22,0

Фракционный состав масла и полимеров определялся разгонкой в колбе Вюрца при контроле температуры на выходе паровой фазы кипящей смеси. Можно полагать, что основное количество высококипящих компонентов, присутствующих в масле, при разгонке удаляется в интервале температур 270...300 °С.

В свежем поглотительном масле количество продукта, выкипающего в интервале 270...300 °С (1–4, таблица) составляет 4...6 % (по массе).

В оборотном (опыт 5–9) и регенерированном масле (10-13) выход высококипящей фракции почти вдвое выше свежего поглотительного масла. В полимере выход этой фракции достигает 50 %.

Отмеченное снижение выхода фракции 270...300 °С до 30 % и ниже (поз. 16–18) объясняется циклическим проведением процесса регенерации: опыты 14–15 относятся к началу цикла регенерации, а 16–18 – к концу этого цикла, который продолжается примерно 8–10 сут.

В процессе улавливания и дистилляции бензольных углеводородов каменноугольное поглотительное масло претерпевает ряд изменений: оно уплотняется, теряет значительную часть легких погонов, повышается температура кристаллизации.

На скорость полимеризации компонентов каменноугольного масла влияет ряд факторов, зависящих от состава масла, содержания в коксовом газе элементов, способствующих его уплотнению, условий эксплуатации масла в технологической системе. Неустойчивость фракций каменноугольного поглотительного масла возрастает при общем увеличении доли многоядерных ароматических соединений, обладающих большей реакционной способностью и склонностью к уплотнению, чем одноядерные и двуядерные структуры.

Наиболее интенсивно полимеризуются фракции с температурой кипения 280...285 и 285...295 °С. У этих фракций значительно повышается плотность и вязкость, что снижает качество масла в целом [5].

Наибольшую устойчивость к полимеризации проявляют фракции, выкипающие до 270 °С, что улучшает технологические свойства поглотительного масла и позволяет снизить его удельный расход. Был проведен хроматографический анализ поглотительного масла из различных участков технологической схемы, а также полимеров.

Наибольший интерес представляет содержание высококипящих компонентов: аценафтена, дифениленоксида и флуорена, табл. 2.

Таблица 2. Содержание высококипящих компонентов в поглотительном масле и полимерах

№ п/п	Аценафтен	Дифениленоксид	Флуорен	Антрацен+ фенантрен	Σ ВКК*
Свежее поглотительное масло					
1	20,05	11,32	7,09	0,06	38,71
2	20,37	11,20	6,42	0,05	38,04
3	19,25	10,90	6,23	0,08	36,46
4	18,68	10,53	5,93	0,09	35,22
Оборотное масло					
5	22,28	14,90	7,66	0,41	47,25
6	24,85	15,78	6,85	0,17	47,64
7	30,09	16,73	6,46	0,14	51,41
8	24,81	15,88	6,47	0,09	48,18
9	26,02	15,43	6,58	–	48,02
Регенерированное масло					
10	23,12	15,09	6,49	0,07	44,77
11	22,97	15,85	6,54	0,09	45,45
12	22,53	13,33	5,44	–	41,30
13	23,34	12,63	5,18	–	41,20
Полимеры					
14	235,90	28,88	19,42	0,73	84,93
15	34,41	34,62	17,08	0,75	86,87
16	35,55	28,01	10,47	0,43	74,47
17	36,27	28,60	11,51	0,46	76,84
18	35,92	27,40	10,49	0,10	73,91

Σ ВКК – сумма компонентов, температура кипения которых превышает 270 °С

Представленные в таблице данные позволяют определить сырьевую базу для получения аценафтена, дифениленоксида и флуорена. Низкое содержание фракций 270...300 °С (табл. 1) не позволяет рассматривать поглотительное масло как сырье для выделения перечисленных компонентов без предварительной обработки.

Такая обработка осуществляется в регенераторе. При этом содержание высококипящих компонентов возрастает в 1,5...2 раза по сравнению со свежим и оборотным маслом.

Общая сумма компонентов, выкипающих после 270 °С в полимерах достигает 80 мас. % и более. Наибольшее количество целевого компонента (флуорена) отмечается в продуктах, выделенных в начале цикла регенерации (поз. 14, 15). В конце цикла от-

мечено уменьшение общего выхода высококипящих компонентов, преимущественно за счет уменьшения выхода флуорена.

Оптимальным с позиций переработки для извлечения флуорена является отбор полимера на начальном цикле регенерации (поз. 14, 15). В случае переработки полимера на другие индивидуальные компоненты время отбора не имеет существенного значения.

Обобщая материалы, полученные при исследованиях процесса регенерации поглотительного масла и состава полимеров, при разработке технологии извлечения флуорена из полимера лабораторные исследования необходимо разделить на два этапа.

Первый – выделение широкой фракции 270...310 °С с целью отгона легкой фракции и удаления собственно полимеров.

Второй – ректификация широкой фракции с контролем состава продуктов при различных температурах.

Выделение широкой фракции 270...310 °С осуществлялось в колбе Вюрца. Материальный баланс разгонки представлен в табл. 3.

Таблица 3. *Фракционный состав полимеров*

Фракция	Мас. %
Отгон до 270 °С	18
Широкая фракция 270...310 °С	60
Кубовый остаток >310 °С	22

Широкая фракция охлаждалась и подвергалась центрифугированию для выделения кристаллической фазы и масла. Кристаллы и масло подвергались хроматографическому анализу.

Результаты анализа показали, что в состав масла и кристаллов входят нафталин, диметилнафталины, дифенил, аценафтен, дифениленоксид и флуорен. Кристаллы от масла отличает повышенное содержание высококипящего компонента, что свидетельствует о том, что уже на стадии кристаллизации происходит концентрирование флуорена в твердой фазе.

Выделенная после отжима масла кристаллическая часть фракции 270...310 °С подвергалась ректификации.

Ректификация проводилась на лабораторной насадочной ректификационной колонне с насадкой Левина. Эффективность колонки – 50 теоретических тарелок. В связи с близкими температурами

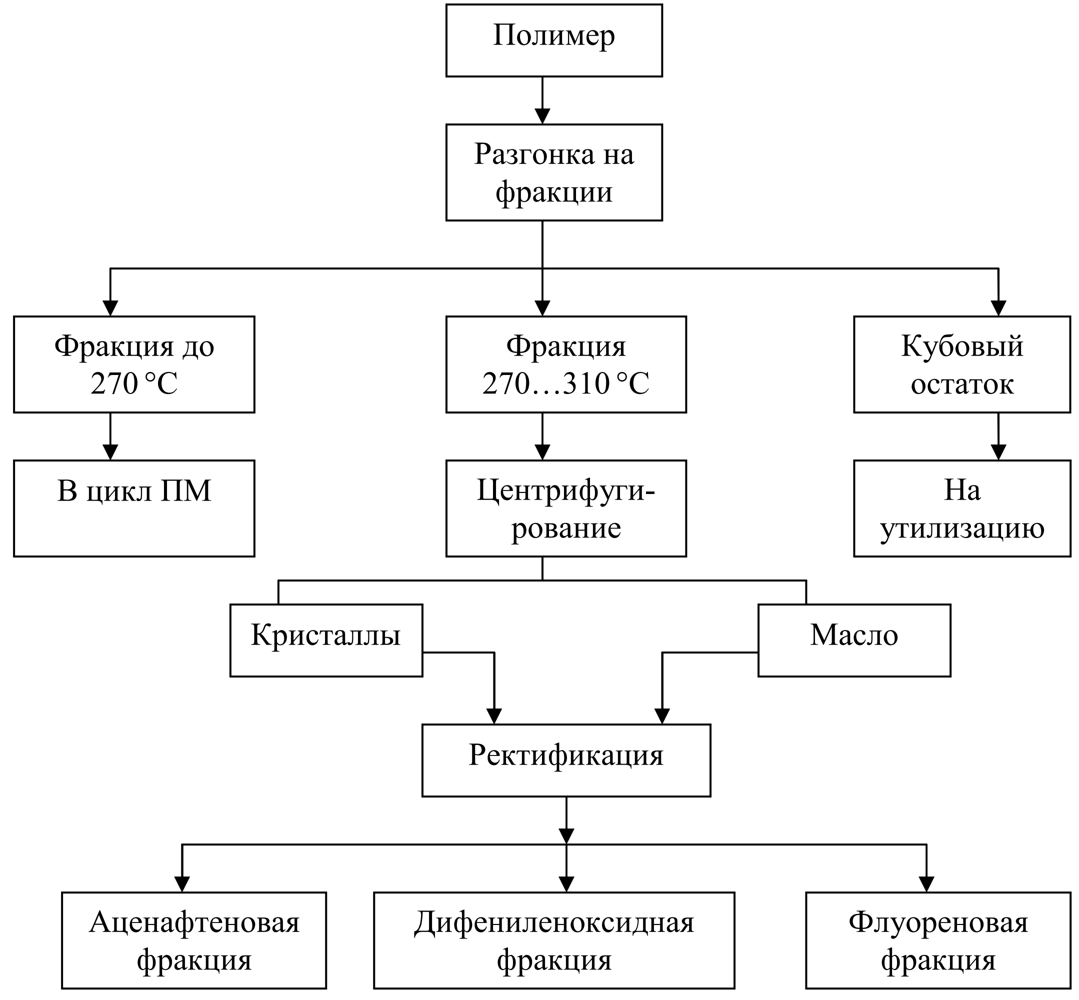


Рисунок. *Блок-схема технологической переработки полимеров*

кипения основных компонентов, при разделении рекомендуется высокое флегмовое число. Это достигалось подбором шариковых дефлегматоров различного диаметра (от 40 до 60 мм) с естественным воздушным охлаждением. Температура паровой фазы измерялась в непосредственной близости от места отбора продукта.

Состав отгоняемых при ректификации продуктов контролировался отбором проб в интервале 270...300 °C с шагом 5° и анализом на хроматографе ЛХМ-8МД. Результаты анализов представлены в табл. 4.

Таблица 4. *Содержание индивидуальных компонентов при ректификации кристаллической части широкой фракции*

Компонент	Содержание компонента, мас. %, при температуре отбора, °C									
	260	265	270	275	280	285	290	295	297	300
Дифенил+диметил-нафталин	86,7	83,4	39,1	11,0	1,5					
Аценафтен	12,4	16,6	60,9	89,0	72,0					
Дифениленоксид					26,5					1,5
Флуорен						85,2	56,0	18,9	7,8	94,3
Антрацен						14,8	44,0	8 1,1	92,2	4,2

Полученные данные позволяют ориентировочно ограничить температурные интервалы выделения индивидуальных компонентов при периодической ректификации следующими пределами:

аценафтен – 270...280 °C;

дифениленоксид – 280...290 °C;

флуорен – 290...300 °C.

Таким образом, блок-схема технологической переработки полимеров может быть представлена следующим образом (рисунок).

Выводы

1. В произведенных условиях рассмотрены выход и состав фракций поглотительного масла из различных участков технологической схемы.
2. Отмечено, что в качестве сырья для выделения аценафтена, дифениленоксида и флуорена наиболее приемлемы полимеры бензольного отделения из цикла регенерации поглотительного масла.
3. Проведены лабораторные исследования состава широкой фракции 270...300 °C при её ректификации.
4. Предложена блок-схема технологической переработки отходов коксохимического производства с получением индивидуальных соединений – аценафтена, дифениленоксида и флуорена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марич Л.И., Амброзевич Ф.Н. О качестве поглотительного масла // Кокс и химия. – 1981. – № 9. – С. 32–35.
2. Коляндр Л.Я., Андреева В.С., Збыковский И.И. К вопросу о производстве эффективного поглотителя для улавливания бензольных углеводородов // Кокс и химия. – 1982. – № 5. – С. 30–33.
3. Гоголева Т.Я., Кузьмина Е.Я., Волков Е.Л. Пути улучшения качества поглотительного масла // Кокс и химия. – 1980. – № 9. – С. 54–55.
4. Гоголева Т.Я., Ковалев А.П. Исследование абсорбционной и полимеризационной способности каменноугольных поглотительных масел // Кокс и химия. – 1984. – № 9. – С. 27–29.
5. Яковлева Т.П., Вайль Е.В. Состав и физико-химические свойства каменноугольного поглотительного масла // Кокс и химия. – 1984. – № 1. – С. 24–33.

Поступила 22.05.2006 г.